

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-504277

(P2001-504277A)

(43) 公表日 平成13年3月27日 (2001.3.27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 F 10/08		H 0 1 F 10/08	
B 8 2 B 1/00		B 8 2 B 1/00	
G 1 1 B 5/62		G 1 1 B 5/62	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平10-523343
(86) (22) 出願日 平成9年11月17日 (1997. 11. 17)
(85) 翻訳文提出日 平成11年5月17日 (1999. 5. 17)
(86) 国際出願番号 PCT/GB97/03152
(87) 国際公開番号 WO98/22942
(87) 国際公開日 平成10年5月28日 (1998. 5. 28)
(31) 優先権主張番号 9623851. 4
(32) 優先日 平成8年11月16日 (1996. 11. 16)
(33) 優先権主張国 イギリス (GB)

(71) 出願人 ナノマグネティックス リミテッド
イギリス パース ビーエイ1 2イーダ
ブリュー ザ サーカス 9
(72) 発明者 メイズ エリック リー
イギリス パース ビーエイ1 26エヌ
ブロック ストリート 5
(72) 発明者 タイラー マルヴィン ニコラス
イギリス パース ビーエイ1 2イーダ
ブリュー ザ サーカス 9
(74) 代理人 弁理士 中村 稔 (外6名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 磁化可能なデバイス

(57) 【要約】

その上に磁化可能な層を含む磁気記録媒体であって、前記磁化可能な相が複数のフェリ磁性又は強磁性粒子を含み、各粒子の最大粒径が100nmより大きくなく、各粒子が分離した強磁性ドメインを表す前記磁気記録媒体を開示する。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

1. ドメイン分離した、各粒子の最大粒径が100nmより大きくない強磁性粒子から構成される磁気層を含有する磁化可能なデバイス。
2. その上に磁化可能な層を含む磁気記録媒体であって、前記磁化可能な層が、各粒子の最大粒径が100nmよりも大きくなく、各粒子が分離した強磁性ドメインを表す複数の強磁性粒子を含有する前記磁気記録媒体。
3. 隣接する強磁性ドメイン間の距離が少なくとも2nmである請求項2記載の磁気記録媒体。
4. 隣接する強磁性ドメイン間の距離が10nmより大きくない請求項2又は3記載の磁気記録媒体。
5. 各強磁性粒子が有機高分子中に包まれている請求項1～4のいずれか1項記載の磁気記録媒体。
6. 各強磁性粒子が、タンパク質高分子の孔又は開口部内に包まれている請求項5記載の磁気記録媒体。
7. 各フェリ磁性又は強磁性粒子がアポフェリチンタンパク質内に包まれている請求項6記載の磁気記録媒体。
8. 各粒子が有機高分子に結合しており、各強磁性粒子の最大粒径が100nmよりも大きくない複数の強磁性粒子を含有する磁気組成物。

【発明の詳細な説明】

磁化可能なデバイス

本発明は、ドメイン分離した、ナノスケール（例えば1~100nm）の強磁性粒子から構成される磁気層を含有する磁化可能なデバイスに関する。本発明の磁化可能なデバイスは、データストレージ特性を改良した磁気ストレージデバイスとして使用することができる。特に、本発明は、情報のストレージに有用な通常の2Dバックアレイに配列し得る単一ドメインの、ドメイン分離した、均一な強磁性ナノスケール（例えば1~100nm）粒子を含有する磁気ストレージ媒体に関する。

超高密度（ $\geq 1\text{Gbit/in}^2$ ）への可能性のある経路のうち、磁気媒体はナノスケール（1~100nm）粒子を使用する。磁気媒体への標準的な要求以上に、生存性粒状媒体の粒径の標準偏差は小さくあるべきであり、粒子は交換減結合(exchange decoupled)すべきである。これらの要求は有害な媒体ノイズを避けるのに必要である。アーク放電又はマルチプルターゲットイオンビームスパッタリング等のナノスケール粒子の現在の製造方法は、これらの2つの要求を十分には解決していなかった。さらに、均一粒子を整列させたアレイに配列する場合、各粒子は、媒体の効率をさらに増加させるのが予想される位置において情報の“ビット”を表すことができる。本発明は、超高密度記録のためのこれらの要求を満たす粒状媒体の製造方法を詳述する。本発明はまた、媒体を様々な用途に整調できるような、種々の磁気材料の製造を可能にするオープンシステムである。

特に、本発明は、その内部孔を使用してナノスケール粒子を製造する鉄ストレージタンパク質であるフェリチンの使用を詳述する。フェリチンは、生体種中いたるところで鉄代謝において使用されており、その構造は生体種の中で高度に保存されている。フェリチンは、直径およそ8nmの中空シェルを提供するように配列している24のサブユニットからなる。孔は、通常、常磁性フェリハイドライトの形態である4500個の鉄(III)原子を保存する。しかしながら、このフェリハイドライトは除去することができ(フェリハイドライト(ferrihydrite)の

全くないフェリチンを“アポフェリチン”と呼ぶ)、他の材料を組み込ませることができる。例えば、セラミック、超常磁性マグネタイト、アセトアミノフェン

及び甘味料アスパルテームまでもあげられる。磁気媒体の問題を解決するために、本発明は強磁性的に整列させた材料を含む。

本発明の第一の観点により、ドメインが分離した、各粒子の最大粒径が100nmより大きくない強磁性粒子から構成される磁気層を含有する磁化可能なデバイスを提供する。

本発明の第二の観点により、その上に磁化可能な層を含む磁気記録媒体であって、前記磁化可能な層が、各粒子の最大粒径が100nmよりも小さくなく、各粒子が分離した強磁性ドメインを表す複数の強磁性粒子を含有する前記磁気記録媒体を提供する。磁化可能な層は、非磁気基板上に支持されているのが好ましい。

本発明の第三の観点により、各粒子が有機高分子(macromolecule)に結合しており、各強磁性粒子の最大粒径が100nmよりも大きくない複数の強磁性粒子を含有する磁気組成物を提供する。本発明のこの観点において、有機高分子は、通常のコアフェリハイドライトを除去し、強磁性粒子で置換したフェリチンであるのが好ましい。

本明細書において、用語“強磁性”は、“強磁性”及び“フェリ磁性”のどちらの材料も含む。電気工学の分野においてはそのように使用するの普通である。

本発明において使用する強磁性粒子は、室温（例えば15℃～30℃）で強磁性特性を有するような材料及びサイズを有するべきである。

好ましくは、各強磁性粒子の最大粒径は50nmより小さくなく、より好ましくは25nm未満であり、最も好ましくは15nmより小さい。強磁性粒子の最大粒径は、粒子がその強磁性特性を失い、かつ、記録媒体の所望の操作温度において超常磁性になるほど小さくしてはいけない。一般的に、室温で操作するためには、磁気粒子の最大粒径が通常は約3nmより小さくないことを意味する。

本発明の第一の観点の磁化可能なデバイス及び本発明の第二の観点の磁気保存媒体において、隣接する強磁性ドメイン間の距離は、所望の領域において分離したドメインの最大数を与え、磁気媒体に最大ストレージ容量を提供するためにできるだけ小さいのが好ましい。実際の下限は種々の材料及び磁気媒体を使用する

温度等の他の条件で異なる。しかしながら、重要な要求は、任意のドメインの磁気アラインメントが隣接するドメインにより変更できるほど、隣接するドメインが磁氣的に互いに干渉し得るべきではないことである。一般的に、ドメイン間隔の下限は、約2nmである。隣接するドメイン間の距離は、要求される分離したドメインの密度により決定される。しかしながら、一般的には、本発明により提供される小型化の可能性を利用するために、隣接するドメイン間の距離は10nmより大きくない。

一般的に、粒子のサイズは均一である。このことは、粒子の最大直径が約5%よりは変化しないことを意味する。磁気粒子を囲むことにより該磁気粒子に結合している有機高分子を本発明において使用する利点の一つは、これを使用して均一な粒径の粒子を選択することができることである。

粒子が回転楕円状(spheroidal)である場合、粒子の直径は100nmより大きくてはならない。

本発明の全ての観点の好ましい態様において、各強磁性粒子は有機高分子中に包まれているか、又は部分的に包まれている。用語“高分子”は、分子又は分子の集合を意味し、1500kDまで、一般的には500kD未満の分子量を有することができる。フェリチンは400kDの分子量を有する。

高分子は磁気粒子を包むことにより、又はそうでなければ組織化する(organize)ことにより結合可能であるべきであり、それ故、粒子を含有することができる適当な孔を含むことができる；孔は通常は高分子内部に十分に閉じ込められている。また、高分子は、十分には囲まれていないがそれにもかかわらず磁気粒子を受け取り、支持することができる適当な開口部(opening)を含むことができる；例えば、開口部は高分子中で環により規定され得る。例えば、本発明に使用できる適当な高分子は、タンパク質、例えばタンパク質アポフェリチン(孔が空であるフェリチン)、鞭毛L-Pリング、シクロデキストリン、自己組織化した環状ペプチドをあげることができる。高分子内で磁気粒子を包む代わりに、磁気粒子は、高分子上、例えば細菌性S層上で組織化され得る。

強磁性粒子を組織化するのに本発明において使用できる他の材料としては、MCMタイプ材料等の無機シリカネットワーク、デンドリマー及びミセルタイプ

の系があげられる。

本発明において使用するのに好ましい高分子は、直径8nmオーダーの孔を有するアポフェリチンタンパク質である。このタンパク質内で適応させるべきフェリ磁性又は強磁性粒子の直径は、8nm以下であるべきである。

コーティングを有する本発明のこの観点の結合させた粒子は凝集及び酸化を抑制し、ドメインが分離するのを助ける。

本発明の第一の観点の磁化可能なデバイス及び本発明の第二の観点の磁気保存媒体において、粒子は、超高密度磁気媒体を得る2Dオーダーのアレイに配列されるのが好ましい。

強磁性材料は、コバルト、鉄又はニッケル等の金属；アルミニウム、バリウム、ビスマス、セリウム、クロム、コバルト、銅、鉄、マンガン、モリブデン、ネオジウム、ニッケル、ニオブ、白金、プラセオジウム、サマリウム、ストロンチウム、チタン、バナジウム、イットルビウム、イットリウム又はそれらの混合物等を含むアロイ等の金属アロイ；バリウム、コバルト又はストロンチウムを含むフェライト等の金属フェライト；又は有機強磁性材料であり得る。

ナノスケール粒子を製造する場合、主な関心の一つは、製造される粒子が超常磁性ではないことである。超常磁性粒子は、永久磁気双曲子モーメントを有するが、結晶軸に関するモーメントの配向が時間により変動する。これは実際の磁気ストレージ媒体にとっては有用ではない。超常磁性は、粒子の容積、温度及び異方性に依存する。エネルギーの問題を介して、これらの量に関する方程式を誘導することができる。粒子が超常磁性 (V_p) になる容積は、式： $V_p = 25kT/K$ (式中、 k はボルツマン定数であり、 T は粒子のケルビン温度であり、 K は材料の異方性定数である) により得られる。この式を使用すると、固定容積で所定の材料について、容積粒子が超常磁性になる温度 (“耐ブロッキング温度”) を決定することができる。特定の場合、固定容積はフェリチンで8nmである。結晶異方性 (その値は 45×10^5 である) のみを有するコバルト金属粒子が直径8nmの球である場合、耐ブロッキング温度は353° Kである。これは、ハードディスクドライブ内で経験する温度範囲内であり、コバルト粒子は有用なストレージ媒体であることを証明し得る。明らかに、材料の保磁力、モーメント、飽和磁性及び緩和

時間等の他の問題もある。それにも関わらず、フェリチンに組み込まれた材料を整調することにより、これらを解決することができる。

フェリチンは生体種中いたるところで鉄代謝において使用されており、その構造は生体内で高度に保存されている。フェリチンは、直径およそ8nmの中空シェルを提供する432のシンメトリーで配列している24のサブユニットからなる。孔は通常、常磁性フェリハイドライトの形態の4500個の鉄(III)を保存する。しかしながら、このフェリハイドライトは除去することができ(フェリハイドライトの全くないフェリチンをアポフェリチンと呼ぶ)、他の材料を組み込ませることができる。フェリチンのサブユニットはきつく包むが、しかしながら、3回及び4回軸における孔中にチャンネルが存在する。3回チャンネルを一線に並べるとカドミウム、亜鉛及びカルシウム等の金属に結合する残存部が存在する。そのような二価イオンを組み込むことにより、フェリチン分子と一緒に潜在的に結合することができるか、又は少なくともそれらが隣接して配列するのを促進することができる。

8nmまでの均一な粒径を有する強磁性的に整列させた粒子の2Dバックしたアレイを製造する方法の一つは、水溶液中で天然のフェリチンからフェリハイドライトコアを除去すること、Co(II)水溶液のホウ化水素ナトリウム還元により、強磁性的に整列させたコバルト金属粒子をフェリチン孔に組み込むこと、超遠心分離により粒径分布を狭くすること、その上で2Dアレイが集合するMES/グルコース下相溶液(subphase solution)に粒子を注入すること、及び2Dアレイを基体に移し、カーボンコートすることを含む。この方法において、フェリチン源は、脊椎動物、無脊椎動物、植物、菌、イースト、細菌又は組換え技術により製造されるものであり得る。

上述の方法において、金属アロイコアは、水溶性金属塩のホウ化水素ナトリウム還元により製造することができる。他の酸化方法は、炭素、一酸化炭素、水素又はヒドラジン水和物溶液を含む。また、適当な溶液を酸化して金属フェライトコアを得ることができる。酸化は化学的又は電気化学的であり、金属フェライトを得ることができる。

本方法において、ショート又はロングカラムメニスカス消耗法(short or lo

ng

column meniscus depletion methods)又は磁場分離等の狭い粒径分布を選択する他の方法を使用することができる。

さらに、本方法において、カドミウム、カルシウム、又は亜鉛を含有する二価金属塩を下相溶液に添加して粒子調整を促進することができる。

さらに、本方法において、固体基板上への溶液エバポレーション等、粒子を2Dアレイに配列する他の方法を使用することができる。

さらに、本方法において、2Dアレイを、水素添加したか又は窒素ドーブしたダイヤモンド用カーボン等のカーボンベースフィルムにより、又は二酸化ケイ素等のシリコンベースフィルムによりコートすることができる。

本発明において、その最大粒径がフェリチンの内径8nmにより限定されるフェリチンを使用して強磁性粒子を閉じ込めることができる。粒子は、まずフェリハイドライトコアを除去してアポフェリチンを得ることにより製造される。これは、窒素フロー下で、緩衝剤処理した酢酸ナトリウム溶液に対する透析により行われる。チオグリコール酸を使用する還元性キレート化を使用してフェリハイドライトコアを除去する。その後、塩化ナトリウム溶液に対する透析を繰り返して、還元したフェリハイドライトを溶液から完全に除去する。一旦アポフェリチンが製造されると、フェリ磁性又は強磁性粒子は次のようにして組み込まれる。まず、アポフェリチン存在下で金属塩溶液を還元する。これは、不活性環境中で行って、磁気の恩恵を少なくしてしまう酸化から金属粒子を保護する。金属塩溶液の混合物を還元してアロイ又はアロイ前駆体を製造することもできる。磁場中で焼結又はアニーリングすることは、有用な磁気アロイを製造するのに必要であり得る。別の方法は、鉄(II)塩と別の金属塩との混合物を酸化することである。これにより、酸化から悪影響を受けない金属フェライト粒子が得られる。有用な金属塩としては、アンモニウム、バリウム、ビスマス、セリウム、クロム、コバルト、銅、鉄、マンガン、モリブデン、ネオジム、ニッケル、ニオブ、白金、プラセオジム、サマリウム、ストロンチウム、チタン、バナジウム、イットルビウム及びイットリウムの塩があげられる。

狭い粒径分布は媒体ノイズを避けるのに必要である。そのような分布は、密度勾配遠心分離又は磁場分離を含む種々の方法により得られるが、これらの方法に限定されない。

詳述した製造方法は天然のウマ脾臓フェリチンを使用するが、本発明はそのソースに限定されると解すべきではない。フェリチンは、脊椎動物、無脊椎動物、植物、菌、イースト、細菌、又は組換え技術により製造されるものに見いだし得る。二価結合サイトを欠く変異体アポフェリチンを製造することにより、他のものは、変異体タンパク質が、正規の六方密充填に対向して斜アセンブリーに集合することが分かった。

ナノスケール粒子を製造するのにフェリチンが理想系であると思われる一方、それが利用できる唯一の系ではない。例えば、鞭毛L-Pリングは、内径13nmの管状タンパク質である。これらのタンパク質の2Dアレイを製造することにより、金属フィルムを管状中心に置いて磁気材料の垂直ロッドを製造することができる。マイクロエマルションの存在下での金属還元もまた使用して、界面活性剤でコートしたナノスケール粒子を製造することができる。本発明は、他のナノスケール粒子製造法に対して開かれている。

最終的に、粒子を整列させた配列が望まれる。これを行う方法の一つは、粒子の水溶液を、テフロントラフに含まれるMES/グルコース下相溶液に注入することによる。粒子は空気-下相界面で広がり、一部が変性して単分子層フィルムを形成する。包まれた粒子の2D配列はこの単分子層の下で起こる。室温で10分後、配列及び単分子層を、基板を直接単分子層上に5分間置くことにより、基板に移す。基板を回収した後、くっついた配列を、保護用のカーボン薄膜でコートする。固体基板上への溶液エバポレーション等の他の方法でもまた2D配列が得られ、本発明はその配列方法に限定されると解すべきではない。

実施例 1

この実施例により、ウマ脾臓フェリチンからのアポフェリチンの製造を具体的に説明する。アポフェリチンは、カルシウムフリーの天然ウマ脾臓フェリチン (CalBiochem, 100mg/ml) から、チオグリコール酸 (0.3M) を使用する還元性キ

レート化により窒素フロー下で、 $\text{pH } 5.5$ で緩衝剤で処理した酢酸ナトリウム溶液 (0.2M) に対して透析 ($10\sim 14\text{k}$ ダルトンの分子量を除去) によりフェリハイドライトコアを除去して製造した。塩化ナトリウム溶液 (0.15M) に対し

て透析を繰り返すことにより還元性フェリハイドライトコアを溶液から完全に除去した。

実施例 2

この実施例により、アポフェリチン内でコバルト金属の製造を具体的に説明する。アポタンパク質を、 $\text{pH } 7.5$ で緩衝剤で処理した脱気したTES/塩化ナトリウム溶液 ($0.1/0.4\text{M}$) に添加し、約 1mg/ml のタンパク質の使用液を得た。脱気したコバルト (II) (例えば、酢酸塩として) 溶液 (1mg/ml) を徐々に添加して添加した全原子数が約500原子/アポタンパク質分子となるようにした。これを室温で1日、不活性雰囲気中で攪拌した。その後、コバルト (II) 塩をホウ化水素ナトリウムにより還元してコバルト (0) 金属とした。最終的に得られた製品は、各粒子がフェリチンシェルで囲まれているコバルト粒子溶液であった。

実施例 3

この実施例により、アポフェリチン内でイットリウムコバルト (YCo_3) 等の金属アロイの製造を具体的に説明する。金属アロイは、実施例 2 と同じ方法であるがイットリウム (III) (例えば、酢酸塩として) 対コバルト (II) (例えば酢酸塩として) の1:5の比を使用することにより得た。最終的に得られた製品は、各粒子がフェリチンシェルで囲まれているイットリウムコバルト粒子溶液であった。

実施例 4

この実施例により、アポフェリチン内でコバルトフェライト ($\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) 等の金属フェライトの製造を具体的に説明する。アポフェリチンを、 $\text{pH } 6$ で緩衝剤で処理した脱気したMES/塩化ナトリウム溶液 ($0.1/0.4\text{M}$) に添加して、約 1mg/ml のタンパク質の使用液を得た。脱気した、コバルト (II) (例えば、酢酸塩として) と鉄 (II) (例えば、硫酸アンモニウム塩として) の1:2溶液を徐々に添加して、空気酸化させた。最終的に得られた製品は、各粒子がフェリチンシェルで囲まれているコバルトフェライト粒子溶液であった。

実施例 5

この実施例により、フェリチンで包んだ磁気粒子の2D配列を具体的に説明する。粒子の水溶液（実施例2～4のものであり、その粒径の均一性は選ばれたも

のである）を、テフロントラフに含まれるMES／グルコース下相溶液（0.01M／2％）に注入した。粒子が空気－下相界面に広がり、一部が変性して単分子層フィルムを形成した。包まれた粒子の2D配列は、この単分子層の下で起こった。室温で10分後、基板を直接単分子層の上に5分間置くことにより、配列及び単分子層を基板に移した。基板を回収した後、くっついた配列を、保護用のカーボン薄膜でコートした。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/GB 97/03152

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 G11B5/712 G11B5/62		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 G11B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 574 961 A (EDELSTEIN ALAN S ET AL) 12 November 1996	1,2
A	see column 3, line 51 - line 60 see column 4, line 58 - line 64 see column 7, line 29 - line 46 see column 8, line 39 - line 55	3
X	EP 0 586 052 A (XEROX CORP) 9 March 1994	8
A	see column 16, line 56 - column 17, line 7 see claims 1-4 see column 17	1-7
A	HONG J ET AL: "GRANULAR MAGNETIC COBALT METAL/POLYMER THIN FILM SYSTEM" IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, vol. 32, no. 5, September 1996, pages 4475-4477, XP000634042 see abstract	1-8
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 January 1998		Date of mailing of the international search report 27/01/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Klocke, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/GB 97/03152

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 491 219 A (MANN STEPHEN) 13 February 1996 see claims 1-11	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/GB 97/03152

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5574961 A	12-11-96	NONE	
EP 0586052 A	09-03-94	US 5358659 A	25-10-94
		DE 69310459 D	12-06-97
		DE 69310459 T	27-11-97
		JP 2648557 B	03-09-97
		JP 6077037 A	18-03-94
		US 5567564 A	22-10-96
		US 5670078 A	23-09-97
US 5491219 A	13-02-96	NONE	

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.